

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 44 11 862 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**B01F 17/00**  
C 04 B 41/81  
C 04 B 35/00  
// B01F 17/16, 17/28,  
17/54, C04B 35/10,  
35/56, 35/58

⑯ Aktenzeichen: P 44 11 862.7  
⑯ Anmeldetag: 6. 4. 94  
⑯ Offenlegungstag: 12. 10. 95

DE 44 11 862 A 1

⑯ Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH  
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

⑯ Vertreter:

Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr.; Barz, P., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., 80803 München; Dannenberg, G.,  
Dipl.-Ing.; Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 60313 Frankfurt

⑯ Erfinder:

Schmidt, Helmut, Prof. Dr., 66130 Saarbrücken, DE;  
Naß, Rüdiger, Dr., 66292 Riegelsberg, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung homogener Mehrkomponenten-Dispersionen und davon abgeleiteter Produkte

⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von homogenen Mehrkomponenten-Dispersionen, bei dem man feindisperse Teilchen in einem wässrigen und/oder organischen Medium dispergiert und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(a) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten mit schlecht bzw. inkompatibler Natur der an der Oberfläche der Teilchensorten vorhandenen Gruppen mindestens eine Sorte von Teilchen mit Spezies A in Kontakt bringt, die über mindestens eine Gruppe B und mindestens eine Gruppe Y verfügen, wobei unter den eingesetzten Bedingungen die Gruppen B mit auf der Oberfläche dieser mindestens einen Sorte von Teilchen vorhandenen Gruppen X kovalente, ionische oder Komplexbindungen ausbilden und die Gruppen Y Gruppen sind, die hinsichtlich ihrer Natur mit den Oberflächengruppen der übrigen in der Dispersion vorhandenen Teilchensorten(n) kompatibel sind; oder

(b) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten, von denen mindestens eine Sorte von Teilchen auf der Oberfläche Gruppen X aufweist und mindestens eine andere Sorte von Teilchen auf der Oberfläche Gruppen W aufweist, diese Teilchen mit Spezies D in Kontakt bringt, die über mindestens eine Gruppe B und mindestens eine Gruppe E verfügen, wobei unter den eingesetzten Bedingungen zum einen die Gruppen X und die Gruppen B und zum anderen die Gruppen E und die Gruppen W kovalente, ionische oder Komplexbindungen ausbilden; oder

(c) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten mit deutlich unterschiedlicher ...

DE 44 11 862 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung homogener Mehrkomponenten-Dispersionen und davon abgeleiteter Produkte, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von homogenen Mehrkomponenten-Dispersionen, bei dem Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von vorzugsweise nicht mehr als 100 µm in einem wässrigen und/oder organischen Medium dispergiert werden.

Bei der Herstellung von keramischen Werkstoffen, Gläsern und Kompositwerkstoffen werden die dafür benötigten feinteiligen Ausgangsstoffe, wie z. B. die Oxide, Nitride, Boride, Carbide und Carbonitride von Al, Si, Zr und Ti und die Silizide, Sulfide, Arsenide, Antimonide, Selenide, Phosphide und Telluride von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni und der Lanthaniden in der Regel zunächst zu einer Suspension (Schlicker) der Ausgangsmaterialien in einem wässrigen oder organischem Dispergiermedium verarbeitet. Der Schlicker wird nach entsprechender Konditionierung (Einstellung von Rheologie, Feststoffgehalt, Dispersionszustand etc.) entweder mit entsprechenden Formgebungsverfahren direkt zu einem Grünkörper verarbeitet oder zunächst in ein Pulver überführt, das entweder direkt zu einem Grünkörper gepreßt oder redispersiert wird und dann durch entsprechende Formgebungsverfahren zu einem Grünkörper geformt wird. Geeignete Formgebungsverfahren sind Foliengießen, Schlickergießen, Druckgießen, Elektrophorese, Spritzgießen, Gefriergießen, Zentrifugieren, Gel-Casting, Sedimentieren, Heißgießen und Gefrierspritzgießen. Aus dem Grünkörper erhält man schließlich durch Sintern den gewünschten Werkstoff bzw. Sinterkörper.

Zum Dichtsintern der meisten keramischen Ausgangsmaterialien sind Sinteradditive erforderlich, z. B. feindisperse Kohlenstoff (RuB) und/oder Metalle wie z. B. feinteiliges Al und B oder aus den oben erwähnten Ausgangsmaterialien ausgewählte Stoffe. Dispergiert man diese Sinteradditive bei der Herstellung des Schlickers in wässrigen oder organischen Systemen, treten aufgrund unterschiedlicher oberflächenchemischer Eigenschaften und/oder stark unterschiedlicher Teilchengrößen der Einzelkomponenten Schwierigkeiten auf, z. B. derart, daß eine unerwünschte Bildung von Agglomeraten und Inhomogenitäten in dem erhaltenen Mehrkomponenten-Schlicker beobachtet werden. Naturgemäß macht sich eine derartige Inhomogenität bzw. Agglomerationbildung im Schlicker auch ungünstig in den letztendlich daraus erhaltenen Werkstoffen bemerkbar.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Mehrkomponenten-Dispersionen von feindispersen Teilchen, insbesondere Teilchen einer mittleren Teilchengröße von nicht mehr als 100 µm, vorzugsweise nicht mehr als 50 µm und insbesondere nicht mehr als 10 µm, in denen die Teilchen sehr homogen verteilt sind und die sich dadurch zur Herstellung von festen Produkten, z. B. Sinterkörpern, mit ausgezeichneter Homogenität und daraus resultierenden vorteilhaften Eigenschaften eignen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von homogenen Mehrkomponenten-Dispersionen, bei dem feindisperse Teilchen in einem wässrigen und/oder organischen Medium dispergiert werden, wobei man

- (a) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten mit (vergleichbarer oder deutlich unterschiedlicher (mittlerer) Teilchengröße und) schlecht bzw. inkompatibler Natur der an der Oberfläche der Teilchensorten vorhandenen Gruppen mindestens eine Sorte von Teilchen mit Spezies A in Kontakt bringt, die über mindestens eine Gruppe B und mindestens eine Gruppe Y verfügen, wobei unter den eingesetzten Bedingungen die Gruppen B mit auf der Oberfläche dieser mindestens einen Sorte von Teilchen vorhandenen Gruppen X kovalente, ionische oder Komplexbindungen ausbilden und die Gruppen Y Gruppen sind, die hinsichtlich ihrer Natur mit den Oberflächengruppen der übrigen in der Dispersion vorhandenen Teilchensorte(n) kompatibel sind; oder
- (b) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten (mit vergleichbarer oder deutlich unterschiedlicher (mittlerer) Teilchengröße), von denen mindestens eine Sorte von Teilchen auf der Oberfläche Gruppen X aufweist und mindestens eine andere Sorte von Teilchen auf der Oberfläche Gruppen W aufweist, diese Teilchen mit Spezies D in Kontakt bringt, die über mindestens eine Gruppe B und mindestens eine Gruppe E verfügen, wobei unter den eingesetzten Bedingungen zum einen die Gruppen X und die Gruppen B und zum andern die Gruppen E und die Gruppen W kovalente, ionische oder Komplexbindungen ausbilden; oder
- (c) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten mit deutlich unterschiedlicher (mittlerer) Teilchengröße die Teilchen separat als solche oder in Dispersion mit einander entgegengesetzten Oberflächenladungen versieht und die so behandelten Teilchen dann vermischt.

Bei den zu dispergierenden Teilchen handelt es sich vorzugsweise um Teilchen aus Stoffen, die bei der Herstellung von keramischen Materialien, Gläsern und Kompositen (z. B. Keramik/Keramik, Glas/Keramik, Glas/Metall und Keramik/Metall) Verwendung finden können. Somit handelt es sich insbesondere um feste Teilchen anorganischen oder metallischen Ursprungs sowie Kohlenstoffteilchen. Besonders bevorzugt handelt es sich um Teilchen aus Si, B, Al, Ti, Zr, W, Mo, Cr und Zn und den davon abgeleiteten (Misch-)Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden, Carbiden, Siliziden, Boriden und Carbonitriden. Konkrete Beispiele hierfür sind (gegebenenfalls hydratisiertes)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Mullit, Cordierit, Perowskite, z. B.  $\text{BaTiO}_3$ , PZT und PLZT,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , BN,  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrC}$ , WC,  $\text{MoSi}_2$ , Chromcarbid, Aluminiumcarbid und  $\text{ZnO}$  sowie RuB. Selbstverständlich können auch Teilchen aus anderen Materialien, wie z. B. den eingangs erwähnten, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäß herzustellenden Dispersionen Teilchen aus mindestens zwei unterschiedlichen Materialien.

Weiter werden erfindungsgemäß bevorzugt solche Materialien eingesetzt, bei denen es sich um sogenannte "nanoskalige" bzw. "nanodisperse" oder um sogenannte "Sub-Mikron"-Teilchen bzw. -Pulver handelt. "Nanoskalig" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang eine durchschnittliche Teilchengröße von nicht mehr als 100 nm, insbesondere nicht mehr als 50 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 30 nm, während keine spezielle

untere Teilchengröße bestehen, diese aber vorzugsweise 0,1 nm und insbesondere 1 nm beträgt. "Sub-Mikron" bedeutet im vorliegenden Zusammenhang eine mittlere Teilchengröße von größer 100 nm bis 1 µm.

Selbstverständlich können auch größere Teilchen(sorten) im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, doch sollte die (mittlere) Teilchengröße vorzugsweise 100 µm, insbesondere 50 µm und besonders bevorzugt 10 µm nicht übersteigen.

Die Varianten (a) bis (c) des erfundungsgemäßen Verfahrens dienen alle dazu, mindestens zwei Teilchensorten (in der Regel aus unterschiedlichen Materialien), die sich z. B. aufgrund ihrer unterschiedlichen Teilchengrößen und/oder unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften als solche nur schlecht bzw. überhaupt nicht zu einigermaßen homogenen Dispersionen verarbeiten lassen, so zu modifizieren, daß sich ihre Oberflächen(eigenschaften) gleichen oder zumindest stark ähneln (Variante (a)), daß sich ihre Oberflächen gegenseitig elektrostatisch anziehen (Variante (c)) oder daß sie unter Einbeziehung ihrer Oberflächengruppen chemisch aneinandergebounden werden (Variante (b)).

Im folgenden werden die drei Varianten des erfundungsgemäßen Verfahrens näher diskutiert. Um die Darstellung zu vereinfachen, wird dabei von Zweikomponenten-Systemen ausgegangen, d. h. es sollen jeweils nur zwei Teilchensorten vorliegen, die sich entweder aufgrund ihrer deutlich unterschiedlichen Teilchengrößen und/oder aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften wenn überhaupt nur unter besonderen Vorehrungen zu einer einigermaßen homogenen Dispersion verarbeiten lassen. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf solche Zweikomponenten-Systeme beschränkt sondern es können auch drei, vier, fünf usw. Teilchensorten nebeneinander vorliegen, die sich auch hinsichtlich ihrer Teilchengröße und/oder Oberflächeneigenschaften ähnlich oder gleichen können, solange nur mindestens eine Teilchensorte vorliegt, die mit den übrigen aus den obengenannten oder anderen Gründen nicht ohne weiteres homogene Dispersionen bilden kann. Auch ist es möglich, beim Vorliegen von mehr als zwei Teilchensorten zwei oder alle der erfundungsgemäßen Varianten (a) bis (c) miteinander zu kombinieren.

Die Variante (a) des erfundungsgemäßen Verfahrens ist z. B. dann ein vorteilhafter Weg zur Herstellung von homogenen Dispersionen, wenn sich die beiden Teilchensorten, die durchaus von vergleichbarer Größe sein können, hinsichtlich der Natur der Oberflächengruppen (deutlich) unterscheiden. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn es sich bei den Oberflächengruppen X um polare bzw. hydrophile Gruppen wie z. B. -OH, -COOH usw. handelt, während die zweite Teilchensorte über Oberflächengruppen verfügt, die unpolar bzw. hydrophob sind, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffreste (z. B. -CH<sub>3</sub>). Naturgemäß führt eine derartige Konstellation normalerweise zu Dispersionen, in denen die Teilchen mit polaren Oberflächengruppen X bevorzugt in Nachbarschaft zu Teilchen mit ähnlichen Oberflächeneigenschaften, also ebenfalls mit Oberflächengruppen X, und die Teilchen mit unpolaren Oberflächengruppen bevorzugt in Nachbarschaft zu Teilchen mit ebenfalls unpolaren Oberflächengruppen vorliegen, d. h. zu keiner statistischen Verteilung der Teilchen und damit zu Inhomogenitäten.

Gemäß der erfundungsgemäßen Variante (a) läßt sich dieser Zustand auf verschiedene Weisen so ändern, daß die Teilchen hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften sehr ähnlich bzw. sogar identisch werden und dadurch eine statistische Verteilung derselben in der Dispersion möglich wird. Dabei ist allen Möglichkeiten gemeinsam, daß eine oder beide Teilchensorten an ihrer Oberfläche so modifiziert werden, daß sich die Oberflächengruppen derselben danach stark ähneln oder sogar gleichen (z. B. alle hydrophob oder alle hydrophil sind). Dies wird dadurch bewerkstelligt, daß die Teilchen mit den Oberflächengruppen X mit Spezies (Verbindungen) A umgesetzt werden, die zum einen über eine Gruppe B, die mit den besagten Gruppen X unter Ausbildung einer kovalenten, ionischen oder Komplexbindung reagiert, und zum anderen über eine Gruppe Y verfügen, die den Gruppen, die sich auf der Oberfläche der anderen Sorte von Teilchen befinden, hinsichtlich ihrer Natur sehr ähnlich bzw. sogar identisch ist. Im Endeffekt bedeutet diese Vorgehensweise, daß die Oberflächengruppen X praktisch durch für die Herstellung einer homogenen Dispersion geeignete(re) Oberflächengruppen Y ersetzt werden. Man muß sich jedoch darüber im Klaren sein, daß die Gruppen X nicht einfach entfernt werden, sondern in veränderter Form (nämlich als Teil einer kovalenten, ionischen oder Komplexbindung) noch immer vorhanden sind und lediglich quasi als Verankerungsstelle für die "neuen" Oberflächengruppen Y dienen. Im Idealfall sind die Gruppen auf der Oberfläche der anderen Teilchensorte ebenfalls Gruppen Y, wenngleich es in vielen Fällen auch ausreicht, wenn es sich bei diesen Oberflächengruppen um solche handelt, die hinsichtlich ihrer Natur derselben Klasse wie die Gruppen Y zuzuordnen sind. Beispielsweise ist es im allgemeinen ausreichend, daß wenn die Oberflächengruppen der anderen Teilchensorte saure Gruppen sind, die Gruppe Y ebenfalls eine saure Gruppe (z. B. eine Carbonsäure- oder Sulfonsäure-Gruppe) darstellt. Entsprechendes gilt selbstverständlich auch im Fall von beispielsweise basischen, unpolaren oder polaren Gruppen. Weiter kann es sich bei den Oberflächengruppen der anderen Teilchensorte bereits um solche handeln, die auf ähnliche Weise wie die Gruppen Y an der Oberfläche dieser anderen Teilchensorte befestigt wurden. Mit anderen Worten, es ist selbstverständlich auch möglich, die andere Teilchensorte, die beispielsweise Oberflächengruppen X' aufweist, mit Spezies A', die mindestens eine Gruppe B' und mindestens eine Gruppe Y' aufweisen, so zu modifizieren, daß letztendlich Oberflächengruppen Y' vorliegen, die den Oberflächengruppen Y gleichen oder zumindest hinsichtlich ihrer Natur mit diesen vergleichbar sind. Aus Gründen der Arbeitsökonomie wird es jedoch in aller Regel bevorzugt, nur eine Sorte von Teilchen so zu modifizieren, daß danach deren Oberflächengruppen mit den Oberflächengruppen der anderen Sorte von Teilchen kompatibel sind. Es kann jedoch auch der Fall auftreten, daß z. B. Spezies A mit geeigneter Gruppe B und geeigneter Gruppe Y nicht oder nur schwer zugänglich sind und es deshalb vorteilhafter ist, (leichter zugängliche) Spezies A mit mindestens einer Gruppe B und mindestens einer Gruppe V einzusetzen und dafür auch die Oberflächengruppen (z. B. Y) der anderen Sorte von Teilchen so zu modifizieren, daß sie mit den Gruppen V kompatibel (oder sogar identisch) sind.

Die Umsetzung der Teilchensorte mit den Oberflächengruppen X und den Spezies A kann entweder in Anwesenheit der anderen (gegebenenfalls bereits oberflächenmodifizierten) Teilchensorte (z. B. im Dispergiermedium) oder getrennt davon (vor der Herstellung der endgültigen Dispersion) erfolgen. Die letztere Variante

hat den Vorteil, daß sie auch dann eingesetzt werden kann, wenn nicht auszuschließen ist, daß unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen auch die Oberflächengruppen der anderen Teilchensorte mit den Gruppen B oder sogar den Gruppen Y reagieren oder die andere Teilchensorte zu irgendwelchen Störungen der Umsetzung zwischen den Gruppen X und B führen kann.

5 Die Vorgehensweise bei der obigen Umsetzung bzw. Oberflächenmodifizierung ist am Beispiel nanoskaliger Teilchen ausführlich in der DE-A-42 12 633 beschrieben, auf deren Offenbarung hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird. Wenn die Oberflächenmodifizierung der einen Teilchensorte in Abwesenheit der anderen Teilchensorte durchgeführt wird, kann das dabei eingesetzte Dispergiermedium danach in üblicher Weise entfernt werden (z. B. durch Filtration), woran sich ein Waschen und Trocknen der Teilchen anschließen kann. Diese Vorgehensweise hat auch den Vorteil, daß in der später herzustellenden homogenen Dispersion keine restlichen (d. h. nicht umgesetzten) Spezies A mehr vorhanden sind. Die so modifizierten Teilchen können dann zusammen mit den nicht modifizierten bzw. ebenfalls vorher in geeigneter Weise modifizierten anderen Teilchensorten im eigentlichen Dispergiermedium miteinander dispergiert werden, um eine homogene Dispersion herzustellen.

10 Konkrete Spezies A und geeignete Dispergiermedien usw. werden weiter unten noch angegeben.

15 Die Variante (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders vorteilhaft, wenn Teilchensorten mit deutlich unterschiedlicher Teilchengröße gemeinsam dispergiert werden sollen, ist jedoch auch auf die Dispergierung von Teilchensorten mit vergleichbarer Größe mit Vorteil anwendbar. Dennoch soll diese Variante (b) für den Fall der gemeinsamen Dispergierung von (deutlich) größeren Teilchen mit Oberflächengruppen X (z. B. 20 Teilchen im Sub-Mikron- bzw. Mikron-Bereich) und (deutlich) kleineren Teilchen mit Oberflächengruppen W (z. B. nanoskaligen Pulvern) näher erläutert werden. Die Variante (b) unterscheidet sich von der Variante (a) im wesentlichen nur dadurch, daß die Gruppe Y der Spezies A, die im Fall der Variante (a) lediglich mit den Oberflächengruppen der anderen Teilchensorte kompatibel sein muß, durch die Gruppe E ersetzt wird, die mit den Oberflächengruppen W der anderen Teilchensorte unter Ausbildung einer kovalenten, ionischen oder 25 Komplexbindung reagieren kann (ähnlich wie im Fall der Gruppen X und B). Obwohl auch im Fall der Variante (b) die Umsetzung zwischen den Gruppen X und B mit den Gruppen E und W gleichzeitig (im endgültigen Dispergiermedium) erfolgen kann, ist es bevorzugt, diese Umsetzungen nacheinander durchzuführen. Besonders bevorzugt ist es, zunächst die größeren Teilchen mit den Oberflächengruppen X mit den Spezies D umzusetzen (wie im Fall der Variante (a) mit den Spezies A), das dabei verwendete Dispergiermedium danach zu entfernen 30 und die erhaltenen Teilchen zu waschen und gegebenenfalls zu trocknen. Daraufhin können die so oberflächenmodifizierten Teilchen mit den kleineren Teilchen mit Oberflächengruppen W zusammengebracht und umgesetzt werden, was vorteilhafterweise im für die endgültige Dispersion zu verwendenden Dispergiermedium geschieht, um eine erneute Entfernung des Reaktionsmediums zu vermeiden.

35 Sowohl für die Variante (a) als auch die Variante (b) gilt, daß die Spezies A bzw. D nicht notwendigerweise nur über eine Gruppe B und eine Gruppe Y bzw. E verfügen müssen, sondern daß es im Gegenteil in manchen Fällen vorteilhaft sein kann, wenn diese Spezies z. B. über zwei oder sogar drei Gruppen B bzw. E an den Teilchen mit den Oberflächengruppen X bzw. W verankert werden, zum mindesten solange gewährleistet ist, daß eine entsprechende mehrfache Verankerung aus sterischen Gründen überhaupt erfolgen kann.

40 Das soeben für den Fall größerer Teilchen mit Oberflächengruppen X und kleinerer Teilchen mit Oberflächengruppen W geschilderte Verfahren gemäß Alternative (b) kann quasi als chemische Beschichtung der größeren Teilchen mit den kleineren Teilchen aufgefaßt werden, wobei als Kupplungsmittel die Spezies D dienen. Demgegenüber kann das Verfahren gemäß Variante (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens als elektrostatische Beschichtung von größeren Teilchen mit kleineren Teilchen bezeichnet werden. Bei dieser Variante muß in erster Linie dafür Sorge getragen werden, daß sich die Vorzeichen der Oberflächenladungen der beiden 45 zu dispergierenden Teilchensorten (mit deutlich unterschiedlicher Teilchengröße) unterscheiden, so daß die größeren Teilchen aufgrund ihrer entgegengesetzten Oberflächenladung die kleineren Teilchen anziehen und umgekehrt. Naturgemäß ist dieses Verfahren um so effizienter, je höher die Oberflächenladungen der beteiligten Teilchen sind. Mit dem Ausdruck "deutlich unterschiedliche Teilchengröße" sollen hierin insbesondere Teilchen gemeint sein, deren (mittlere) Teilchengrößen sich mindestens um den Faktor 3, vorzugsweise mindestens den 50 Faktor 5 und noch bevorzugter mindestens den Faktor 10 unterscheiden.

55 Die Aufladung der Oberflächen der beteiligten Teilchen kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Z.B. können eine oder beide Teilchensorten (separat) elektrostatisch aufgeladen werden und dann dem Dispergiermedium gemeinsam oder nacheinander zugeführt werden.

60 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Variante (c) werden die größeren und die kleinen Teilchen zunächst separat dispergiert und dann werden die so hergestellten Dispersionen zusammengegeben und vermischt, wobei die pH-Werte der separaten Dispersionen so gewählt werden, daß sowohl in diesen Dispersionen als auch in der resultierenden Dispersion (nach dem Zusammengeben) die Zeta-Potentiale der Teilchensorten ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen und insbesondere so beschaffen sind, daß sie einen möglichst großen positiven bzw. einen möglichst großen negativen Wert besitzen.

65 Das Zeta-Potential ist ein Maß für die Zahl der erzeugten Oberflächenladungen. Es ist pH-abhängig und in Relation zum isoelektrischen Punkt des jeweiligen Materials entweder positiv oder negativ. Mit anderen Worten, je höher das Zeta-Potential desto höher die Aufladung der Teilchen und desto höher die Anziehungskraft für Teilchen entgegengesetzter Aufladung.

Vorzugsweise wird die Ausbildung negativer oder positiver Oberflächenladungen durch Zusatz einer Säure oder Base bewirkt bzw. unterstützt. Für diesen Zweck geeignete Säuren sind z. B. anorganische Säuren wie HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie organische Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Benzoesäure. Geeignete Basen sind z. B. NH<sub>3</sub>, NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> sowie primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische und aromatische Amine und Tetraalkylammoniumhydroxide. Voraussetzung

für diese Ausführungsform der Variante (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist jedoch, daß die ursprünglich eingesetzten Teilchen über Oberflächengruppen verfügen, die in Abhängigkeit vom gewählten pH-Wert (ausreichend) negativ oder positiv aufgeladen sind. Diese Anforderung wird von nicht-oberflächenmodifizierten Teilchen nicht immer erfüllt. Insbesondere muß berücksichtigt werden, daß zwei zu kombinierende Teilchensorten nicht nur jeweils über geeignete Oberflächengruppen, die in Abhängigkeit von pH-Wert positive oder negative Ladungen tragen, verfügen müssen, sondern daß diese Oberflächengruppen beim gewünschten pH-Wert der endgültigen Dispersion auch entgegengesetzte (und vorzugsweise möglichst große) Oberflächenladungen zeigen müssen, damit das Vorliegen starker Anziehungskräfte gewährleistet ist. So kann es auch im Fall der Variante (c) erforderlich sein, zumindest eine der beiden Teilchensorten an der Oberfläche so zu modifizieren, daß danach Teilchen mit Oberflächengruppen vorliegen, die zusammen mit der anderen Sorte von Teilchen die oben angegebenen Bedingungen erfüllen. Somit kann z. B. im Fall von größeren Teilchen mit Oberflächengruppen X, die in Kombination mit der anderen Teilchensorte für das pH-abhängige elektrostatische Beschichtungsverfahren nicht geeignet wären (z. B. weil beim gewünschten bzw. jedem pH-Wert die Zeta-Potentiale beider Teilchensorten dasselbe Vorzeichen aufweisen würden), so vorgegangen werden, daß man diese Teilchen zunächst mit Spezies A (wie oben in Variante (a) beschrieben) umsetzt, wobei die Gruppe Y der Spezies A eine solche ist, die beim gewünschten pH-Wert ein geeignetes Zeta-Potential aufweist. Wenn die andere Teilchensorte zwar ein Zeta-Potential mit "richtigem" Vorzeichen aber relativ geringem Wert aufweist, kann auch die zweite Teilchensorte entsprechend modifiziert werden, um danach über Oberflächengruppen zu verfügen, die beim gewünschten pH-Wert zwar immer noch dasselbe Vorzeichen aber einen größeren Wert des Zeta-Potentials hervorrufen.

Wenn im Fall der Variante (c) eine der Teilchensorten bereits in einer geeigneten (aufgeladenen) Form vorliegt, muß selbstverständlich nur die andere Teilchensorte geeignet aufgeladen werden, gegebenenfalls nach vorheriger Oberflächenmodifizierung (wie oben beschrieben).

Im folgenden werden die zur Oberflächenmodifizierung in den obigen Varianten (a) bis (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbaren Spezies näher beschrieben.

Im Fall der Spezies A und D sind die Gruppen B und Y bzw. B und E zum Beispiel durch eine einfache (kovalente) Bindung oder (vorzugsweise) durch einen Kohlenwasserstoffrest miteinander verbunden. Dieser Kohlenwasserstoffrest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie z. B. Halogen, O, S und N einschließen, entweder als Teil des Grundgerüsts und/oder lediglich daran gebunden (insbesondere im Fall von Halogenen). Beim Kohlenwasserstoffrest kann es sich um einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder Kombinationen davon handeln und vorzugsweise weist dieser Rest ein Molekulargewicht auf, das 500, insbesondere 300 und besonders bevorzugt 200 nicht übersteigt. Insbesondere wird es bevorzugt, Verbindungsgruppen einzusetzen, deren Grundgerüst nicht mehr als 30, insbesondere nicht mehr als 20 und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Atome (Kohlenstoffatome plus Heteroatome) umfaßt. Konkrete Beispiele für Verbindungsgruppen sind z. B. C<sub>2</sub>-20-(Cyclo)alk(en)ylengruppen, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butylen, (Cyclo)pentylen und (Cyclo)hexylen, C<sub>5</sub>-12-(Hetero)arylen, wie z. B. Phenyl, Naphthylen und Pyridylen, sowie Kombinationen einer oder mehrerer dieser Gruppen.

Die Natur der Gruppen B, E und Y in den Spezies A und D hängt selbstverständlich von der Natur der auf den Oberflächen der zu dispergierenden Teilchen vorhandenen Gruppen ab. Bevorzugte Gruppen B, E und Y sind jedoch solche der Formeln -COT, -SO<sub>2</sub>T, -POT<sub>2</sub>, -OPOT<sub>2</sub>, -OH, -NHR<sup>1</sup> und -CO-CHR<sup>1</sup>-CO-, wobei T für Halogen (F, Cl, Br oder I), -OCO-, -OR<sup>1</sup> und -NR<sup>1</sup><sub>2</sub> steht (und gleich oder verschieden sein kann) und R<sup>1</sup>, gleich oder verschieden, H oder C<sub>1</sub>-8-Alkyl (vorzugsweise C<sub>1</sub>-4-Alkyl) repräsentiert, wobei Y zusätzlich auch eine Gruppe der Formel -CR<sup>2</sup><sub>3</sub> sein kann, in der R<sup>2</sup>, gleich oder verschieden, für Wasserstoff, Halogen (insbesondere F und Cl) und C<sub>1</sub>-8-Alkyl (vorzugsweise C<sub>1</sub>-4-Alkyl) steht und eine Gruppe R<sup>2</sup> auch OR<sup>3</sup> oder SR<sup>3</sup> (R<sup>3</sup> = C<sub>1</sub>-8-Alkyl oder C<sub>6</sub>-12-Aryl) sein kann. Die zusätzlichen Bedeutungen für Y erklären sich daraus, daß Y eine Gruppe ist, die mit keiner anderen Gruppe unter Ausbildung einer kovalenten, ionischen oder Komplexbindung reagieren muß sondern lediglich den an den Oberflächen der anderen zu dispergierenden Teilchensorte vorhandenen Gruppen ähneln bzw. gleichen soll, wobei diese Gruppen auch hydrophobe (unpolare) Gruppen sein können.

Konkrete Beispiele für bevorzugte Spezies A und D sind z. B. die folgenden, die jedoch nicht als für die vorliegende Erfindung beschränkt aufgefaßt werden dürfen.

Mono- und Polycarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Toluolsulfonsäure, Trifluoresigsäure, Stearinäure, Trioxadecansäure und entsprechende Anhydride (wie z. B. Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid), Halogenide (wie z. B. Acetylchlorid, Propanoylchlorid, Butanoylchlorid und Valerylchlorid), Ester (z. B. Essigsäureethylester) und Amide (z. B. Acetamid).

Mono- und Polyamine, wie z. B. solche der allgemeinen Formel R<sub>3-n</sub>NH<sub>n</sub>, worin n = 0,1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und Butyl) und Alkylen-(insbesondere Ethylen- und Propylen-)amine, beispielsweise Ethylendiamin, Propylenediamin und Diethylentriamin.

β-Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C<sub>1</sub>-4-alkylester.

Verbindungen, die über mindestens zwei voneinander verschiedene funktionelle Gruppen verfügen, wie z. B. Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure und andere Aminosäuren, sowie Betain, EDTA, Guanidinessigsäure, Guanidinpropsionsäure, Guanidinbuttersäure, Azodicarbonamid, 8-Hydroxychinolin, 2,6-Pyridindicarbonsäure, Methacrylnitril, Diaminomaleonitrit, Acetessigsäureimid, Guanin und Guanosin sowie Guanidincarbonat, Guanidinnitrat und Guanidinobenzimidazol.

Andere bevorzugte Spezies A und D zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind solche, bei denen wenigstens eine der Gruppen B und Y bzw. B und E die Formel  $-M_{Zn}R_{3-n}$  oder  $-AlZ_mR_{2-m}$  aufweisen, in der M für Si, Ti oder Zr steht, Z eine mit einer Oberflächengruppe X oder W reaktive Gruppe ist, R eine mit einer Oberflächengruppe X oder W nicht-reaktive Gruppe darstellt und gleiche oder unterschiedliche Gruppen repräsentiert, wenn (3-n) gleich 2 ist, n, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist und m oder 1 oder 2 ist. Selbstverständlich können auch entsprechende Gruppen, in denen M bzw. Al durch Sc, Y, La, Ce, Nd, Nb, Ta, Mo, W, B usw. ersetzt sind, eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt unter den obigen Gruppen werden solche, die Si enthalten. Konkrete Beispiele für entsprechende Spezies sind die folgenden:

Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, Cyanoethyltrimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan, 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 7-Oct-1-enyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, n-Decyltrimethoxysilan, n-Dodecyltrimethoxysilan, n-Hexadecyltrimethoxysilan, n-Octadecyltrimethoxysilan, n-Octadecyltri-chlorsilan, Dichlormethylvinylsilan, Diethoxymethylvinylsilan, Dimethyloctadecylmethoxysilan, teri-Butyldimethylchlorosilan, Diethoxydimethylsilan, Diethyltrimethylsilylphosphit, 2-(Diphenylmethylsilyl) ethanol, Diphenylsilanol, Ethyl(diphenylmethylsilyl)acetat, Ethyl-2,2,5,5-tetramethyl-1,2,5-azadisilolidin-1-acetat, Ethyltriethoxysilan, Hydroxytriphenylsilan, Trimethylethoxysilan, Trimethylsilylacetat, Allyldimethylchlorsilan, (3-Cyanopropyl)dimethylchlorsilan und Vinyltriethoxysilan.

Zur (getrennten) Oberflächenmodifizierung werden die betreffenden Teilchen gewöhnlich in einem geeigneten, unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel (Dispergiermedium), beispielsweise Wasser, einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff wie Hexan oder Toluol oder einem Ether wie Diethylether, Tetrahydropyran oder THF oder einem polaren, protischen oder aprotischen Lösungsmittel (beispielsweise einem Alkohol wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol und Butanol, einem Keton, wie z. B. Aceton und Butanon, einem Ester, wie z. B. Essigsäureethylester, einem Amid, wie z. B. Dimethylacetamid und Dimethylformamid, einem Sulfoxid oder Sulfon, wie z. B. Sulfolan und Dimethylsulfoxid) suspendiert und mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel (beispielsweise Spezies A oder Spezies D) in geeigneter Weise (gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und/oder in Anwesenheit eines Katalysators) umgesetzt.

Anschließend kann das Dispergiermittel abgezogen und das oberflächenmodifizierte Material gegebenenfalls gewaschen und getrocknet und in dem endgültigen Dispergiermedium (wäbrig und/oder organisch) redispergiert werden. Beispiele für geeignete Dispergiermedien sind die bereits oben als Beispiele für geeignete Medien für die Oberflächenmodifizierung genannten Lösungsmittel.

Das eingesetzte Dispergiermedium hat vorzugsweise einen Siedepunkt, der eine problemlose Entfernung desselben durch Destillation (gegebenenfalls unter Vakuum) ermöglicht. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 200°C, insbesondere unter 150°C, obwohl auch die Verwendung von höhersiedenden Flüssigkeiten (z. B. mit Siedepunkten > 350°C) selbstverständlich möglich ist.

Im Fall der Herstellung von keramischen Materialien, Gläsern und Kompositen beträgt der Gehalt an (endgültigem) Dispergiermedium im allgemeinen 10 bis 90, vorzugsweise 15 bis 85 und insbesondere 20 bis 80 Vol-%. Der Rest der Dispersion setzt sich aus (modifizierten) Ausgangspulvern, anorganischen und/oder organischen Prozeßhilfsmitteln und gegebenenfalls noch vorhandenen freien Modifizierungsmitteln (z. B. Spezies A oder Spezies D) zusammen.

Die erfundungsgemäß erhaltene homogene Dispersion kann entweder als solche weiterverarbeitet werden (siehe unten) oder das Dispergiermedium wird ganz oder teilweise (z. B. bis zu einer gewünschten Feststoffkonzentration) entfernt. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Entfernung des Dispergiermediums (insbesondere wenn dieses Wasser umfaßt) ist die Gefriertrocknung in ihren verschiedenen Ausführungsformen (z. B. Gefriersprühtröcknung).

Die nach dem erfundungsgemäß erhaltenen homogenen Dispersion bzw. die trockene homogene Mehrkomponenten-Mischung aus keramischen Pulvern kann dann zwecks Herstellung von Grünkörpern bzw. Sinterkörpern weiterverarbeitet werden. Der erfundungsgemäß erhältliche homogene keramische Schlicker kann z. B. direkt durch die eingangs erwähnten Formgebungsverfahren, z. B. durch Foliengießen, Schlickergießen, Druckgießen, Spritzgießen, Elektrophorese, Gel-Casting, Gefrierguß, Gefrierspritzguß oder Zentrifugieren, zu einem Grünkörper geformt werden.

Alternativ kann, wie oben erwähnt, aus dem Schlicker z. B. durch Filtration, Abdampfen des Dispergiermediums, Sprühtröcknen oder Gefriertrocknen ein Sinterpulver gewonnen werden. Dieses wird dann entweder als solches zu einem Grünkörper gepreßt oder aber man redispergiert das Sinterpulver, vorzugsweise unter Verwendung eines Tensids als Dispergierhilfe, und verarbeitet dann die Suspension nach einem der obengenannten Formverfahren zu einem Grünkörper. Als Dispergierhilfen eignen sich in dieser Ausführungsform z. B. anorganische Säuren, wie HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; organische Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure; anorganische Basen, wie NaOH, KOH und Ca(OH)<sub>2</sub>; und organische Basen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Amine sowie Tetraalkylammoniumhydroxide; organische Polyelektrolyte, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polysulfonsäuren, Polycarbonsäuren, Salze (z. B. Na oder NH<sub>4</sub>) dieser Verbindungen, N,N-Dialkylimidazoline und N-Alkylpyridiniumsalze; oder nicht-ionische Tenside, wie Polyethoxylenoxide, Fettsäurealkylolamide, Saccharosefettsäureester, Trialkylaminokide und Fettsäureester von Polyhydroxyverbindungen.

Der Grünkörper kann schließlich bei üblichen Temperaturen, die in den meisten Fällen im Bereich von 1000 bis 2500°C liegen, zu einem Sinterkörper gesintert werden. In bestimmten Fällen können die einsetzbaren Sintertemperaturen aber auch deutlich niedriger sein, z. B. 250°C oder darunter.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch zu

beschränken.

### Beispiel 1

#### Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Dispersionen gemäß Variante (a)

5

##### (a) Oberflächenmodifizierung von SiC-Pulvern in Toluol

In einem 500-ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr, wurden 70 ml Toluol vorgelegt, dessen Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt wurde. Um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurde dabei festgelegt, daß sich der Wassergehalt des eingesetzten Toluols in einem Bereich von  $0,10 \pm 0,04$  Gew.-% bewegen mußte.

10

In weiteren 30 ml Toluol wurden 1,27 g Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan bzw. 1,74 g 3-(Triethoxysilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid gelöst und unter Rühren in den Dreihalsrundkolben gegeben. Nach der Zugabe von 50 g SiC-Pulver (UF 45, Fa. Lonzia) wurde die Suspension 5 Stunden bei  $130^\circ\text{C}$  gehalten. Das modifizierte SiC-Pulver wurde danach abfiltriert und dreimal mit jeweils 100 ml Toluol gewaschen. Nach 16-stündigem Trocknen bei  $120^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank wurde das Pulver für die Schlickerherstellung aufgemahlen.

15

Eine analoge Versuchsvorschrift wurde auch für die Modifizierung von Si und  $\text{B}_4\text{C}$  eingesetzt. Für 50 g Pulver wurden dabei jeweils 2,46 g ( $\text{B}_4\text{C}$ ) bzw. 0,68 g (Si) 3-(Triethoxysilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid oder 1,80 g ( $\text{B}_4\text{C}$ ) bzw. 0,49 g (Si) Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan eingesetzt.

20

##### (b) Vereinigung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ und SiC

In 100 ml destilliertem Wasser wurden 2 g eines Doppelkammpolymers mit sauren funktionellen Gruppen (Dapral EN 1469, Fa. ICI) gelöst und dann wurden 5,6 g des gemäß (a) mit Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan oberflächenmodifizierten SiC-Pulvers zugegeben und mittels Ultraschall dispergiert. Darauf erfolgte die Zugabe von 128 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (CS 400 M, Fa. Martinswerk). Die resultierende Suspension wurde mittels Ultraschall vordispergiert, während die endgültige Homogenisierung der Suspension durch eine 2-stündige Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle (1000 UpM) erfolgte.

25

Da die oberflächenchemischen Eigenschaften von SiC durch die vorgeschaltete Modifizierung desselben denen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im wesentlichen gleich waren, konnte eine homogene, stabile Zweikomponenten-Suspension mit 35 Vol.-% Feststoffgehalt und 5 Vol.-% SiC-Anteil hergestellt werden. Die Viskosität der Suspension betrug bei einer Scherrate von  $200 \text{ s}^{-1}$  12 mPa·s. Aus diesem Schlicker wurden durch Schlickerguß in Gipsformen Formkörper mit relativen Gründichten von 59–62% hergestellt, die bei  $1800^\circ\text{C}$  in fließender Stickstoffatmosphäre zu Sinterkörpern mit einer relativen Dichte über 98% gesintert wurden. Die Sinterkörper wiesen eine homogene Verteilung der SiC-Teilchen auf. Die mittlere Korngröße der Sinterkörper lag zwischen 2 und 2,5  $\mu\text{m}$ , während Festigkeiten zwischen 650 und 700 MPa gemessen wurden.

30

Überraschenderweise führt die drucklose Verdichtung bei  $1800^\circ\text{C}$  somit zu sehr hohen Dichten unter Beibehaltung eines extrem feinen Gefüges. Dies kann nur auf eine deutlich verbesserte Homogenität des Schlickers zurückgeführt werden.

35

40

### Beispiel 2

#### Chemische Beschichtung von SiC mit nanoskaligem Ruß gemäß Variante (b)

45

3,75 g Ruß mit Oberflächen-Carboxylgruppen (FW 200) wurden in einem Liter Toluol vorgelegt. Unter Rühren erfolgte die Zugabe von 150 g des gemäß Beispiel 1 (a) mit Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan-modifizierten SiC-Pulvers. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension 5 Stunden bei  $130^\circ\text{C}$  am Wasserabscheider umgesetzt. Nach dieser Reaktionszeit wurde das modifizierte Pulver abfiltriert, dreimal mit jeweils 100 ml Toluol gewaschen und bei  $110^\circ\text{C}$  16 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Es wurde ein optisch homogenes, tiefschwarzes Pulver erhalten.

50

### Beispiel 3

#### Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schlickern mit nanoskaligem TiN durch elektrostatische Beschichtung gemäß Variante (c)

55

Analog zur Vorgehensweise von Beispiel 1 wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker mit TiN-Anteilen zwischen 1 und 5 Vol.-% hergestellt. Die Grundlage für die Herstellung homogener  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schlicker über elektrostatische Beschichtung bilden die Zeta-Potentiale von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und TiN, die im pH-Bereich zwischen 3 und 8 entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen. Die Herstellung der Komposit-Schlicker erfolgte auf folgende Weise.

60

##### (a) Herstellung einer wäßrigen $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension

65

Zur Herstellung einer wäßrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver AKP 50 der Fa. Sumitomo) wurde die entsprechende Menge Wasser vorgelegt und eine eingewogene Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver langsam unter ständigem Rühren zugegeben. Der pH-Wert wurde durch HCl-Zugabe bei Werten zwischen 3 und 4 gehalten. Die Suspension wurde zwischendurch ultrabeschallt, um eine effektive Dispergierung zu erzielen.

## (b) Herstellung einer nanodispersen TiN-Suspension

Es wurde analog zu (a) vorgegangen, wobei als TiN ein nanoskaliges, analog dem Verfahren von Beispiel 1(a) oberflächenmodifiziertes Pulver verwendet wurde. Der pH-Wert der Suspension wurde mittels Tetrabutylammoniumhydroxid zwischen 3 und 9 gehalten.

## (c) Herstellung der endgültigen Dispersion

Die in (a) und (b) oben hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und TiN-Suspensionen wurden unter ständigem Rühren zusammenmengemischt und ultrabeschallt. Nach der Mischung beider Suspensionen stellten sich in dem Komposit-Schlicker pH-Werte zwischen 4 und 5 ein.

## (d) Weiterverarbeitung

Die Stabilisierung des Komposit-Schlickers erfolgte durch Zugabe eines nichtionischen Schutzkolloids in einer Konzentration von 2 Gew.-% (bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und TiN) (Tween® 80, ICI).

Die Mengen an Dispergiermedium (Wasser),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und TiN sowie das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  waren so bemessen, daß Schlicker mit 1 bis 5 Vol.-% nanoskaligem TiN und 20 bis 30 Vol.-% Feststoffgehalt realisiert wurden (siehe Tabelle 1).

Die resultierenden Schlicker können direkt für Formgebungsprozesse wie Schlickergießen oder Schlickerdruckgießen eingesetzt werden oder nach einer Aufkonzentrierung zu Extrusionsmassen verarbeitet werden. Durch Schlickergießen hergestellte Grünkörper wiesen eine extrem homogene Verteilung der nanodispersen TiN-Teilchen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix auf.

Tabelle 1

Zahlenbeispiel zur Herstellung von 20 bzw. 30 Vol.-%igen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Komposit-Schlickern mit TiN-Anteilen von 1 bis 5 Vol.-% (für 100 ml Schlicker)

TiN-Anteil [Vol.-%]	Feststoffgehalt		[Vol.-%]	
	20 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension	TiN-Suspension	30 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension	TiN-Suspension
1,0	78 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 50 ml H <sub>2</sub> O, pH = 3 - 4	1 g TiN in 30 ml H <sub>2</sub> O, pH = 8 - 9	118 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 60 ml H <sub>2</sub> O, pH = 3 - 4	1,56 g TiN in 10 ml H <sub>2</sub> O, pH = 8 - 9
Schutzkolloid	1,58 g		2,40 g	
2,5	77 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 50 ml H <sub>2</sub> O, pH = 3 - 4	2,6 g TiN in 30 ml H <sub>2</sub> O, pH = 8 - 9	116 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 60 ml H <sub>2</sub> O, pH = 3 - 4	3,90 g TiN in 10 ml H <sub>2</sub> O, pH = 8 - 9
Schutzkolloid	1,59 g		2,41 g	
5,0	75 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 50 ml H <sub>2</sub> O, pH = 3 - 4	5,21 g TiN in 30 ml H <sub>2</sub> O, pH = 8 - 9	113 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 60 ml H <sub>2</sub> O, pH = 3 - 4	7,8 g TiN in 10 ml H <sub>2</sub> O, pH = 8 - 9
Schutzkolloid	1,60 g		2,42 g	

Beispiel 4

Herstellung homogener  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Komposit-Schlicker durch elektrostatische Beschichtung gemäß Variante (c)

Aufgrund unterschiedlicher oberflächenchemischer Eigenschaften weisen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und SiC-Teilchen in wäßrigen Suspensionen im pH-Bereich zwischen 3 und 8 Oberflächenladungen mit entgegengesetzten Vorzeichen auf. Damit sind die Voraussetzungen für eine elektrostatische Beschichtung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit SiC (oder umgekehrt) in diesem pH-Bereich erfüllt.

Beruhend auf diesem Prinzip wurden auf folgende Weise wäßrige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schlicker mit SiC-Anteilen zwischen 5 und 15 Vol.-% hergestellt.

(a) Herstellung einer wäßrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension

Zur Herstellung einer wäßrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver CS 400 M, Fa. Martinswerk,  $d_{50} \approx 400$  nm)

wurde die entsprechende Menge entionisierten Wassers vorgelegt und eine eingewogene Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver wurde unter ständigem Rühren zugegeben. Der pH-Wert wurde hierbei durch HCl-Zugabe bei Werten zwischen 3 und 4 gehalten. Die Suspension wurde zwischendurch ultrabeschallt, um eine effektive Dispergierung zu erzielen.

5

## (b) Herstellung der wässrigen SiC-Suspension

Es wurde analog zu (a) vorgegangen, wobei als SiC-Pulver das nach Beispiel 1(a) oberflächenmodifizierte Pulver (TF 45, Fa. Lonza; mittlere Teilchengröße 90 nm) verwendet wurde. Der pH-Wert der Suspension wurde durch Zugabe von verdünntem Ammoniak zwischen 6 und 7 gehalten.

10

## (c) Herstellung der endgültigen Dispersion

Die gemäß (a) und (b) oben hergestellten Suspensionen wurden unter ständigem Rühren zusammengemischt. Nach der Umsetzung stellte sich im resultierenden Schlicker ein pH-Wert zwischen 4 und 5 ein.

15

## (d) Weiterverarbeitung

Die Stabilisierung des Komposit-Schlickers erfolgte durch Zugabe eines nichtionischen Schutzkolloids (Twen® 80, Fa. ICI) in einer Konzentration von 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtfeststoffmasse.

20

Die hergestellten Schlicker sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.  
An den Schlickern mit 5 Vol.-% SiC und Feststoffgehalten von 30 Vol.-% wurden bei Scherraten von  $200 \text{ s}^{-1}$  Viskositäten von  $16 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  gemessen. Nach dem Schlickergießen in Gipsformen wurden aus diesem Schlicker Grünkörper mit Gründichten zwischen 0,56 und 0,58 erhalten, die sich durch eine sehr homogene SiC-Verteilung in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix auszeichneten. Diese Grünkörper wurden bei  $1800^\circ\text{C}$  in fließender Stickstoffatmosphäre drucklos zu Sinterkörpern mit relativen Dichten von über 98% gesintert, an denen Biegebruchfestigkeiten von über 700 MPa gemessen wurden. Die homogene SiC-Verteilung in den Grünkörpern führte nach dem Sintern zu einem Gefüge mit mittleren Korngrößen zwischen 2 und 3  $\mu\text{m}$ , was für ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit mittleren Ausgangsteilchengrößen von 400 nm und für eine Sintertemperatur von  $1800^\circ\text{C}$  sehr fein war.

30

Tabelle 2

Zahlenbeispiel zur Herstellung von 20 bzw. 30 Vol.-%igen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Komposit-Schlickern mit SiC-Anteilen zwischen 5 und 15 Vol.-% (für 100 ml Schlicker)

35

SiC-Anteil [Vol.-%]	Feststoffgehalt		[Vol.-%]	
	20		30	
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension	SiC-Suspension	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension	SiC-Suspension
5,0	75,6 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 70 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 3 - 4	3,2 g SiC in 10 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 - 7	113 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 60 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 3 - 4	4,8 g SiC in 10 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 - 7
Schutzkolloid	1,57 g		2,35 g	
10	71,4 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 70 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 3 - 4	6,4 g SiC in 10 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 - 7	107 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 60 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 3 - 4	9,6 g SiC in 10 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 - 7
Schutzkolloid	1,55 g		2,33 g	
15	67,5 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 60 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 3 - 4	9,69 g SiC in 20 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 - 7	101,2 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ in 55 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 3 - 4	14,4 g SiC in 15 ml $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 - 7
Schutzkolloid	1,54 g		2,31 g	

40

45

50

55

60

Die folgenden Beispiele sollen die Oberflächenmodifizierung von für die Herstellung von keramischen Materialien geeigneten Teilchen weiter veranschaulichen.

65

## Beispiel 5

## Oberflächenmodifizierung von Ruß

In einem 2-l-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr, wurden 50 g Ruß vorgelegt. Zu diesem Ruß wurden 1,3 l Toluol gegeben, dessen Wassergehalt vor der Modifizierungsreaktion mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt wurde. Um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurde dabei festgelegt, daß sich der Wassergehalt des eingesetzten Toluol in einem Bereich von  $0,10 \pm 0,04$  Gew.-% bewegen mußte.

In weiteren 0,2 l Toluol wurden 45,4 g Aminoethylaminopropylbernsteinsäureanhydrid gelöst und unter Röhren in den Dreihalsrundkolben gegeben. Die resultierende Suspension wurde 5 Stunden bei  $130^{\circ}\text{C}$  gehalten, worauf der oberflächenmodifizierte Ruß abfiltriert und dreimal mit jeweils 100 ml Toluol gewaschen wurde. Nach einer 16-stündigen Trocknung bei  $120^{\circ}\text{C}$  in einem Trockenschrank wurde das Pulver aufgemahlen.

10

## Beispiel 6

Oberflächenmodifizierung von  $\text{B}_4\text{C}$ 

15 In einem 500-ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr, wurden 70 ml Toluol vorgelegt, dessen Wassergehalt vor der Modifizierungsreaktion mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt wurde. Um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurde dabei festgelegt, daß sich der Wassergehalt des eingesetzten Toluols in einem Bereich von  $0,10 \pm 0,04$  Gew.-% bewegen mußte.

20 In weiteren 30 ml Toluol wurden 1,80 g Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan bzw. 2,46 g 3-(Triethoxysilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid gelöst und unter Röhren in den Dreihalsrundkolben gegeben. Nach der Zugabe von 50 g  $\text{B}_4\text{C}$  wurde die Suspension 5 Stunden bei  $130^{\circ}\text{C}$  umgesetzt, worauf das modifizierte Pulver abfiltriert und dreimal mit jeweils 100 ml Toluol gewaschen wurde. Nach einer 16-stündigen Trocknung bei  $120^{\circ}\text{C}$  in einem Trockenschrank wurde das Pulver für die Schlickerherstellung aufgemahlen.

25

## Beispiel 7

## Oberflächenmodifizierung von n-TiN-Pulver

Zur Modifizierung von n-TiN-Pulver wurden 200 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ -Mischungen (1 : 1) in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr vorgelegt und 0,7 g Guanidinpropionsäure wurden dazugegeben. Nachdem die Guanidinpropionsäure unter Erhitzen und Röhren aufgelöst war, wurden 10 g n-TiN-Pulver portionsweise unter Röhren zugegeben, worauf 4 Stunden unter Rückfluß ( $90^{\circ}\text{C}$ ) erhitzt wurde. Die heiße Suspension wurde dann über eine Filternutsche (Porenweite 3 bis 6  $\mu\text{m}$ ) abfiltriert und gründlich mit der  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ -Mischung gewaschen, worauf das Filtrat 10 Stunden bei  $90^{\circ}\text{C}$  getrocknet wurde. Das getrocknete Pulver konnte auf eine mittlere Teilchengröße von bis zu 40 nm redispergiert werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von homogenen Mehrkomponenten-Dispersionen, bei dem feindisperse Teilchen in einem wäßrigen und/oder organischen Medium dispergiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten mit schlecht bzw. inkompatibler Natur der an der Oberfläche der Teilchensorten vorhandenen Gruppen mindestens eine Sorte von Teilchen mit Spezies A in Kontakt bringt, die über mindestens eine Gruppe B und mindestens eine Gruppe Y verfügen, wobei unter den eingesetzten Bedingungen die Gruppen B mit auf der Oberfläche dieser mindestens einen Sorte von Teilchen vorhandenen Gruppen X kovalente, ionische oder Komplexbindungen ausbilden und die Gruppen Y Gruppen sind, die hinsichtlich ihrer Natur mit den Oberflächengruppen der übrigen in der Dispersion vorhandenen Teilchensorte(n) kompatibel sind; oder

(b) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten, von denen mindestens eine Sorte von Teilchen auf der Oberfläche Gruppen X aufweist und mindestens eine andere Sorte von Teilchen auf der Oberfläche Gruppen W aufweist, diese Teilchen mit Spezies D in Kontakt bringt, die über mindestens eine Gruppe B und mindestens eine Gruppe E verfügen, wobei unter den eingesetzten Bedingungen zum einen die Gruppen X und die Gruppen B und zum anderen die Gruppen E und die Gruppen W kovalente, ionische oder Komplexbindungen ausbilden; oder

(c) im Falle des Vorliegens von Teilchensorten mit deutlich unterschiedlicher Teilchengröße die Teilchen separat als solche oder in Dispersion mit einander entgegengesetzten Oberflächenladungen versieht und die so behandelten Teilchen dann vermischt.

2. Verfahren nach Anspruch 1 (a), dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gruppen Y und den Oberflächengruppen der besagten übrigen Teilchensorte(n) der Dispersion jeweils um hydrophile (lipophobe) oder hydrophobe (lipophile) Gruppen handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gruppen Y und den Oberflächengruppen der besagten übrigen Teilchensorte(n) der Dispersion jeweils um saure oder basische Gruppen oder jeweils um hydrophobe Gruppen handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 (b), dadurch gekennzeichnet, daß eine Sorte von Teilchen deutlich größer ist als die andere(n) Sorte(n) von Teilchen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 (c), dadurch gekennzeichnet, daß man die größeren und die kleineren Teilchen separat dispergiert und die so hergestellten Dispersionen zusammengibt und vermischt, wobei die pH-Werte der separaten Dispersionen so gewählt werden, daß sowohl in diesen Dispersionen als auch in der

resultierenden Dispersion die Zeta-Potentiale der Teilchensorten ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 1 (c), dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest eine Teilchensorte elektrostatisch auflädt, bevor man sie mit der anderen (entgegengesetzt geladenen) Teilchensorte in Kontakt bringt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zu dispergierenden Teilchen aus festen Teilchen anorganischen oder metallischen Ursprungs, insbesondere Teilchen solcher Substanzen, die bei der Herstellung keramischer Materialien Verwendung finden können, und Kohlenstoffteilchen ausgewählt sind und vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 0,1 nm bis 10 µm aufweisen.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen solche aus Si, B, Al, Ti, Zr, W, Mo, Cr, Zn und den davon abgeleiteten (Misch-)Oxiden, Oxidhydraten, Nitriden, Carbiden, Siliziden, Boriden und Carbonitriden und Mischungen davon umfassen.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der zu dispergierenden Teilchensorten eine mittlere Teilchengröße nicht über 100 nm aufweist.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4 und 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen B und Y bzw. die Gruppen B und E durch gegebenenfalls Heteroatome umfassende Kohlenwasserstoffreste miteinander verbunden sind.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4 und 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Spezies A bzw. D mindestens eine Gruppierung der Formel  $-MZ_nR_{3-n}$  oder  $-AlZ_mR_{2-m}$  umfassen, in der M für Si, Ti oder Zr steht, Z eine mit einer Oberflächengruppe X oder W reaktive Gruppe ist, R eine mit einer Oberflächengruppe X oder W nicht-reaktive Gruppe darstellt und gleiche oder unterschiedliche Gruppen repräsentiert, wenn (3-n) gleich 2 ist, n 1, 2 oder 3 ist und m 1 oder 2 ist.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4 und 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Gruppen B, E und Y ausgewählt wird aus Gruppen der Formel  $-COT$ ,  $-SO_2T$ ,  $-POT_2$ ,  $-OPOT_2$ ,  $-OH$ ,  $-NHR^1$  und  $-CO-CHR^1-CO-$ , wobei T für Halogen,  $-OCO-$ ,  $-OR^1$  und  $-NR^1_2$  steht (und gleich oder verschieden sein kann) und R<sup>1</sup>, gleich oder verschieden, H oder C<sub>1-8</sub>-Alkyl repräsentiert und Y zusätzlich eine Gruppe der Formel  $-CR^2_3$  sein kann, in der R<sup>2</sup>, gleich oder verschieden, für Wasserstoff, Halogen und C<sub>1-8</sub>-Alkyl steht und eine Gruppe R<sup>2</sup> auch OR<sup>3</sup> oder SR<sup>3</sup> (R<sup>3</sup> = C<sub>1-8</sub>-Alkyl oder C<sub>6-12</sub>-Aryl) sein kann.

13. Homogene Dispersionen, erhältlich gemäß dem Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Verfahren zur Herstellung von homogenen Mehrkomponenten-Mischungen aus feindispersen Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den Dispersionen gemäß Anspruch 13 das Dispergiermedium entfernt und die so erhaltenen Teilchen gegebenenfalls wäscht, trocknet und/oder calciniert.

15. Homogene Mehrkomponenten-Mischungen, erhältlich gemäß dem Verfahren von Anspruch 14.

16. Verfahren zur Herstellung keramischer Materialien, Gläser und Komposite, dadurch gekennzeichnet, daß man darin homogene Dispersionen gemäß Anspruch 13 und/oder homogene Mischungen gemäß Anspruch 15 einsetzt.

17. Keramische Materialien, Gläser und Komposite, erhältlich gemäß dem Verfahren von Anspruch 16.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65